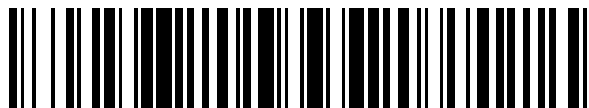


19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 597 952**

21 Número de solicitud: 201500602

51 Int. Cl.:

**H01L 31/042** (2014.01)**H01G 9/20** (2006.01)

12

## PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**22.07.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**24.01.2017**

Fecha de concesión:

**24.11.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**01.12.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE ALMERÍA (100.0%)  
OTRI-UAL Ctra. de Sacramento, s/n  
04120 Almería (Almería) ES**

72 Inventor/es:

**ROMEROSA NIEVAS, Antonio Manuel;  
SCALAMBRA, Franco;  
NAHIM GRANADOS, Leila Samira y  
SERRANO RUIZ, Manuel**54 Título: **Células solares constituida por agua y complejos de rutenio con fosfinas acuosolubles: un nuevo tipo de células solares**

57 Resumen:

Células solares constituida por agua y complejos de rutenio con fosfinas acuosolubles: un nuevo tipo de células solares.

La presente invención se relaciona con nuevas células solares de colorante constituidas por compuestos de coordinación en agua. Estas células solares son más simples y económicas que las conocidas, como las tipos Crätzel o de semiconductores. Los colorantes de este nuevo tipo de células son compuestos organometálicos acuosolubles de rutenio. El uso de agua para la fabricación de las células solares permite su fabricación con todo tipo de materiales plásticos, lo que abarata aún más el coste. La presente invención permite el uso de todo tipo de atmósferas, temperaturas inferiores a 100°C y radiación visible o UV. Las células solares obtenidas son más simples, económicas y fáciles de fabricar que las actualmente conocidas al reducir el número de componentes y usar agua como disolvente.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 597 952 B1

## DESCRIPCIÓN

Células solares constituida por agua y complejos de rutenio con fosfinas acuosolubles: un nuevo tipo de células solares.

5

### Campo de la invención

La presente invención se relaciona con el procedimiento de obtención de células solares de colorante simplificadas respecto a las actuales, gracias al uso de complejos de rutenio acuosolubles como colorante y electrolitos. La presente invención se relaciona con compuestos organometálicos acuo-solubles constituidos por rutenio, derivados de piridina y fosfinas solubles en agua. La presente invención se relaciona con el uso de agua como medio para las células fotovoltaicas de colorante. La presente invención se relaciona con el uso de atmósfera tanto oxidante como inertes, temperatura no superior a 100°C y radiación visible y solar.

10  
15

### Antecedentes de la invención

El efecto fotovoltaico fue reconocido por primera vez en 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, pero la primera célula solar o célula fotovoltaica no se construyó hasta 1883, cuando Charles Fritts construyó la primera recubriendo una muestra de selenio semiconductor con un pan de oro. Este primer dispositivo tenía una eficiencia muy pequeña, de tan sólo un 1%. Actualmente se alcanzan eficiencias del 30%. La alta tecnología necesaria para la producción de estas células solares es tan exclusiva que sólo dos compañías, las norteamericanas Emcore Photovoltaics y Spectrolab, producen el 95% de células solares de este tipo. La razón entre el coste de fabricación y el beneficio económico sigue siendo muy bajo por lo que las células solares todavía no son la solución a los problemas energéticos del mundo actual, reservándose a aplicaciones específicas en donde una solución convencional no es posible (viviendas en lugares remotos, naves espaciales, etc.). Una alternativa muy prometedora debido al bajo precio de sus componentes y facilidad de montaje son las Células Solares de Colorante (traducción del acrónimo anglosajón de Dye Solar Cells (DSCs)). Las DSCs producen electricidad a través de un proceso foto-electro-químico, convirtiendo la energía luminosa en energía eléctrica. Este tipo de células fueron desarrolladas por Michael Grätzel en 1991. La innovación de las células de Grätzel fue el uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para obtener el fotoelectrodo nanoestructurado. Las partículas de  $\text{TiO}_2$  se sinterizan a alta temperatura. A partir de ahí se fueron realizando mejoras sucesivas que han hecho de estas células una alternativa atractiva a las de estado sólido.

En general, una DSC está formada por capas de distintos materiales. El fotoelectrodo de  $\text{TiO}_2$  sinterizado se dispone sobre un vidrio conductor transparente. Sobre esta nanoestructura se adsorbe un colorante fotosensible, cerrándose el circuito con un contra-electrodo transparente recubierto con una fina capa de platino. El espacio que queda entre los electrodos se rellena con un electrolito que permite el intercambio de electrones. En este sistema, la energía procedente del sol pasa a través del electrodo transparente y activa el colorante fotosensible. Cuando una molécula de colorante absorbe la luz un electrón pasa a tener un estado excitado y salta desde el colorante a la banda de conducción del semiconductor nanoestructurado ( $\text{TiO}_2$ ). Al perder un electrón la molécula de colorante se encuentra oxidada y por lo tanto inactiva para ceder más electrones. El colorante recupera su estado inicial a través del electrolito, el cual tiene que viajar hasta el contra-electrodo para recuperar el electrón que llega a través del circuito

40  
45  
50

externo. De esta manera el proceso es un ciclo cerrado que genera corriente eléctrica. El mejor sistema de electrolito que se conoce es una mezcla iodo/ioduro en un disolvente polar, generalmente un alcohol.

- 5 La eficiencia de una DSC en el proceso de conversión de energía depende de los niveles de energía relativa y de la cinética de los procesos de transferencia de electrones en la unión líquida del semiconductor sensibilizado/interfaz de electrolitos. Para un funcionamiento eficiente de la célula, la tasa de inyección electrónica debe ser más rápida que el decaimiento del estado excitado del colorante. Asimismo, la tasa de re-reducción del sensibilizador oxidado (o colorante catiónico) por el donante de electrones en el electrolito debe ser superior a la velocidad de la reacción posterior de los electrones inyectados con el catión del colorante, así como la velocidad de reacción de los electrones inyectados con el aceptor de electrones en el electrolito. Además, se debe garantizar la rápida regeneración del electrolito mediador de carga. El uso del sistema iodo/ioduro proporciona la velocidad de transferencia de electrones adecuada, pero es corrosivo exigiendo la protección del contraelectrodo (por ejemplo mediante su platinización), además impide el uso de un gran número de posibles colorantes que pierden sus propiedades al reaccionar con el iodo y el ioduro. Por otra parte, los colorantes suelen no ser activos (o suficientemente activos) en agua, por lo que este disolvente que sería el ideal por su bajo coste y nula toxicidad, no se puede emplear.

### Descripción de la invención

- 25 La invención tiene por objeto un nuevo tipo de célula solar de colorante más simple y económica de fabricar que las actuales, que se basan en el uso de complejos de rutenio solubles en agua.

Es objeto de la invención que los complejos de rutenio actúen tanto como colorantes como electrolitos.

- 30 Es objeto de la invención usar agua o disoluciones con agua como medio de relleno de la célula.

- 35 Es objeto de la invención que los complejos de rutenio estén constituidos por derivados de piridina y fosfinas solubles en agua.

Es objeto de la invención el uso de otros disolventes acompañando al agua, así como atmósferas tanto oxidantes como inertes.

- 40 Es objeto de la invención la simplificación de las células de colorante al evitarse la protección adicional del contraelectrodo con platino o grafito.

Es objeto de la invención el uso de soportes transparente conductor de la corriente eléctrica de cualquier composición como electrodos de las células.

- 45 Los complejos de rutenio con derivados de piridina, más específicamente de bispiridina, se encuentran entre los mejores colorantes usados en las DSCs. Pocos de estos colorantes son solubles en agua y aquellos que lo son sufren la pérdida de sus propiedades como colorante en este disolvente. El agua además interacciona con el  $\text{TiO}_2$  evitando un adecuado intercambio electrónico con el colorante además de otros fenómenos indeseados que reducen la eficiencia de las células solares de colorante. Por

esa razón hay pocos ejemplos de células de colorante que usen agua como disolvente, siendo su eficiencia y estabilidad muy baja. Las fosfinas acuosolubles una vez coordinadas al metal en un complejo con derivados de piridina permiten por una parte mejorar la solubilidad del sistema y por otra proteger la distribución electrónica sobre el metal y el resto de ligandos. Además, las fosfinas adecuadamente diseñadas pueden ser puntos de anclaje adicionales del colorante sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La capa de  $\text{TiO}_2$  se prepara con o sin disolvente, con o sin agentes tensioactivos, y sinterizando a temperaturas entre 100 y 700°C. Como metal se ha escogido el rutenio, ya que entre los mejores colorantes destacan los complejos de rutenio, y como ligandos predilectos los derivados de la bispirimidina y las fosfinas solubles en agua con uno o dos átomos de fósforo. Las disoluciones de estos complejos serán usadas directamente como relleno de las células, con o sin tratamiento previo de la capa de  $\text{TiO}_2$  con el colorante, y los electrodos se utilizarán sin protección. El medio de la disolución puede estar formado por agua como único disolvente o como parte mayoritaria o minoritaria de una mezcla de disolventes seleccionados entre etanol, metanol, acetato de etilo, isopropanol, terbutanol, etilenglicol, diglima, glima, cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo. Son especialmente preferidas las mezclas agua con etanol, acetona y tetrahidrofurano. Además de la disolución de complejo se puede usar como relleno agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos, el disolvente extrae parte del colorante absorbido previamente en la capa de  $\text{TiO}_2$ , sirviendo de conductor iónico para cerrar eléctricamente la celda.

Los complejos de rutenio y sus disoluciones pueden emplearse en condiciones de temperatura de entre 0° e a 100°C y entre 0,5 y 100 atmósferas de presión, con o sin agitación. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a un rango de temperaturas de 5°C a 60°C, con presiones entre 1 y 2 atmósferas y en el caso de disoluciones exclusivamente formadas por agua con un pH entre 0 y 14.

Se pueden emplear como ligando unido al átomo de rutenio cualquier derivado de piridina, siendo los preferidos los derivados de bispirimidina. De entre las fosfinas solubles en agua con uno o dos átomos de fósforo se prefieren la trifenilfosfina-mono-meta-sulfonada, la 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina y sus derivados N-sustituidos.

El último aspecto de la invención hace referencia a la simplificación y reducción de coste adjunto como consecuencia del uso de agua y los complejos de rutenio acuosolubles como colorante. Este tipo de celda de colorante es más simple que los existentes actualmente por las siguientes razones: a) ya no es necesario el uso de un electrolito adicional ya que el mismo colorante puede hacer esta función; b) no es necesario recubrir el electrodo con un protector, generalmente platino o grafito, ya que los complejos de rutenio solubles en agua no reaccionan con ellos; c) el uso de agua permite poder utilizar como electrodos una gran variedad de substratos conductores. Así es posible utilizar como electrodos cualquier tipo de plástico conductor no soluble en agua y como ventaja adicional posibilita el uso de impresoras de chorro de tinta normales ya que sus componentes no se ven degradadas por las disoluciones mayoritariamente acuosas.

#### **Modos de realización preferente**

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

## Ejemplo 1

Sobre una placa de cristal conductor se deposita una capa de 0.1 mm de  $\text{TiO}_2$  suspendido en agua de tamaño 1x0.5 cm. Cuando el disolvente se ha evaporado la placa se calienta a 400°C durante 30 minutos. Una vez fría se deposita 0.15 mL de una disolución 0.1 M de trans-[Ru(bispiridina)<sub>2</sub>(1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina)<sub>2</sub>] en agua. La celda se cierra con el contra electrodo y se sella con silicona.

## Ejemplo 2

Sobre una placa de cristal conductor se deposita una capa de 0.1 mm de  $\text{TiO}_2$  de tamaño 1x0.5 cm, el  $\text{TiO}_2$  previamente fue suspendido en agua con un tensioactivo. Una vez seca la placa se sometió a un tratamiento de 500°C durante 50 minutos. Una vez fría se depositó 0.15 mL de una disolución agua/EtOH (1:1) 0.5 M de cis-[Ru(bispiridinacarboxilato)<sub>2</sub>(1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina)<sub>2</sub>] y se dejó evaporar. Se añadió una disolución 0,1 M (0.15 mL) de cis-[Ru(bispiridina)<sub>2</sub>(1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina)<sub>2</sub>] en agua. La celda se cierra con el contra electrodo y se sella con silicona.

## Ejemplo 3

Una capa de 0.05 mm de  $\text{TiO}_2$  y tamaño 5x2 cm se depositó sobre una placa de vidrio conductor. La placa se mantuvo a 400°C durante 2 horas. Una vez fría se deposita 0.5 mL de una disolución acuosa 0.5 M de  $\text{K}_2$ (cis-[Ru(bispiridinacarboxilato)<sub>2</sub>(1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina)<sub>2</sub>]). La celda se cierra con el contra electrodo y se sella con silicona.

## Ejemplo 4

Sobre una placa de cristal conductor se deposita una capa de 0.01 mm de  $\text{TiO}_2$  de tamaño 1x0.5 cm, el  $\text{TiO}_2$  previamente se suspendió en ácido acético. Una vez seca la placa se sometió a 450°C durante 60 minutos. Una vez fría se deposita 0.15 mL de una disolución 0.8 M de  $\text{K}_2$ (trans-[Ru(bispiridinacarboxilato)<sub>2</sub>(1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina)<sub>2</sub>]) en agua/acetona (2:1) y se deja evaporar. Una vez seca se añadió 0.15 mL de agua desoxigenada y saturada de nitrógeno. La celda se cierra bajo nitrógeno con el contra electrodo y se sella con una cola térmica.

## Ejemplo 5

Se mezcla  $\text{TiO}_2$  con una disolución agua/ácido acético (1:1) de  $\text{K}_2$ (trans-Ru(bispiridinacarboxilato)<sub>2</sub>(1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina)<sub>2</sub>) (0.8 M) y se dejó evaporar sobre una placa de plástico conductor a 150°C. Sobre la capa formada de tamaño 1x0.5 cm se deposita 0.15 mL de agua, la celda se cierra con una placa de plástico conductor y se sella con silicona.

## Ejemplo 6

Una placa de cristal conductor se limpia en agua y un tensioactivo neutro en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, se enjuaga con agua destilada y se seca bajo una atmósfera de nitrógeno. Sobre un espacio de 3x2 cm se deposita mediante spin-coating una disolución de  $\text{TiO}_2$  en agua con Triton X-100 ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ). La placa así

- 5 preparada se dispone a 45°C durante 1 hora. Sobre la misma, al enfriarse, y bajo atmósfera de argón se añade en varias porciones 1 mL de una disolución 0.5 M de  $[\text{Ru}(\text{bisperidina})_2(1,3,5\text{-triaz}-7\text{-fosfaadamantanofosfina})_2]$  y se evapora completamente después de cada porción. Siempre bajo nitrógeno se añade 1 mL de una disolución del mismo colorante en una mezcla etanol/agua (10:90). La celda se cierra con Surlyn (polímero termosensible) y el contraelectrodo previamente platinado con una disolución de ácido cloroplatínico en metanol.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de células solares con colorante, comprendiendo dicho procedimiento las posteriores siguientes: a) un sustrato conductor de la corriente eléctrica sobre el que se deposita una película de  $\text{TiO}_2$  sinterizado, b) absorción de un colorante disuelto en un disolvente, c) eliminación por evaporación del disolvente, d) recubrimiento del sistema con una capa conductora de la corriente eléctrica y transparente a la radiación solar, e) llenado del espacio entre las dos capas con agua o una disolución con un colorante en donde uno de sus componentes sea agua, f) sellado de la célula de forma que evite la eliminación del disolvente.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la capa de  $\text{TiO}_2$  se puede preparar con o sin disolvente con un tratamiento en el rango de temperatura de 100 a 700°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 en donde el disolvente empleado puede ser agua, etanol, acetona, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, nitrometano, tolueno, benceno, dioxano, tetrahidrofurano, y/o sus mezclas, ácido acético, y contener como aditivos Triton X-100 ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ).
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 donde el complejo metálico que hará de colorante y conductor iónico, se **caracteriza** por ser un complejo de rutenio soluble en agua. El complejo está constituido por rutenio coordinado a ligandos derivados de piridina, en particular bispiridinas, y fosfinas solubles en agua con uno o dos átomos de fósforo, en especial trifenilfosfina-mono-meta-sulfonada, 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina y sus derivados N-sustituídos. El complejo que haga de colorante no tiene por que ser el mismo que se use como electrolito.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicación 6 y 7 **caracterizado** por usar como disolvente agua o una mezcla de agua con disolventes orgánicos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 donde el disolvente orgánico se selecciona de entre etanol, acetona, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, nitrometano, tolueno, benceno, dioxano, tetrahidrofurano, y/o sus mezclas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 que se **caracteriza** porque la disolución acuosa sin co-solvente orgánico puede encontrarse en un rango de pH entre 0 y 14.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** por que las células solares se preparan y usan en cualquier atmósfera.



- ②① N.º solicitud: 201500602  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.07.2015  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L31/042** (2014.01)  
**H01G9/20** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LAW C. et al. "Managing wetting behavior and collection efficiency in photoelectrochemical devices based on water electrolytes; improvement in efficiency of water/iodide dye sensitised cells to 4%". Journal of Material Chemistry, 2012, Vol. 22, páginas 23387-23393. Ver resumen; página 23389, columna 1, párrafos 2-5; figura 1.	1-3,5-8
X	LAI, W. H. et al. "Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2008, Vol. 195, páginas 307-313. Ver resumen; Apartados 2.3. y 2.4.	1-3,5-8
X	EP 1087412 B1 (TOSHIBA KK) 01.10.2008, párrafos 1-5,28,66,67,83,84; reivindicaciones 1-4.	1-3,5-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
28.04.2016

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
1/4



Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, H01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.04.2016

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 4  
Reivindicaciones 1-3, 5-8

**SI**  
**NO**

**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 4  
Reivindicaciones 1-3, 5-8

**SI**  
**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	LAW C. et al. "Managing wetting behavior and collection efficiency in photoelectrochemical devices based on water electrolytes; improvement in efficiency of water/iodide dye sensitised cells to 4%". Journal of Material Chemistry, 2012, Vol. 22, páginas 23387-23393.	2012
D02	LAI, W. H. et al. "Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2008, Vol. 195, páginas 307-313.	04.11.2007
D03	EP 1087412 B1 (TOSHIBA KK)	01.10.2008

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de células solares con colorante que comprende las etapas de depósito de  $\text{TiO}_2$  sobre el elemento conductor, adición de un colorante y llenado de la célula con una composición que contiene agua o una solución acuosa de un colorante.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de células solares con colorante que incorporan como relleno una solución acuosa. Las células se preparan mediante las etapas de recubrimiento con  $\text{TiO}_2$  de la base conductora, tratamiento de la película con una solución de un complejo bipiridil-dicarboxilato de rutenio como colorante, sellado de las células e introducción de una solución de un electrolito en agua pura, consiguiendo una mejora en la eficacia de las células al utilizar agua como disolvente (Resumen; página 23389, columna 1, párrafos 2-5; figura 1).

El documento D02 divulga la preparación de células solares basadas en agua y que contienen colorante naturales. Las células se preparan a partir de electrodos de  $\text{TiO}_2$  que incorporan partículas de oro, sobre los que se deposita el colorante y posterior relleno con una solución que contiene un 65% de agua y un electrolito. Como colorante pueden utilizarse metil violeta, mercurocromo o clorofila (resumen; apartados 2.3. y 2.4.).

El documento D03 divulga la preparación de células solares formadas por electrodos semiconductores sobre los que se absorbe un colorante y que incorporan como electrolito una composición que contiene agua. El semiconductor está formado por óxidos como  $\text{TiO}_2$  y como colorante pueden utilizarse complejos bipiridilo de rutenio (párrafos 1-5, 28, 66, 67, 83 y 84; reivindicaciones 1-4).

La invención definida en las reivindicaciones 1-3 y 5-8 de la solicitud se encuentra divulgada en cualquiera de los documentos D01-D03 considerados por separado, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

Sin embargo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que solos ni en combinación, divulguen ni dirijan al experto en la materia hacia la preparación de células solares en el que el llenado entre capas conductoras se realice con una disolución acuosa de un complejo de rutenio coordinado a ligandos derivados de piridina y fosfinas, y en ausencia de un electrolito adicional, donde el complejo de rutenio soluble en agua actúa como colorante y electrolito a la vez.

En consecuencia, la invención definida en la reivindicación 4 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).